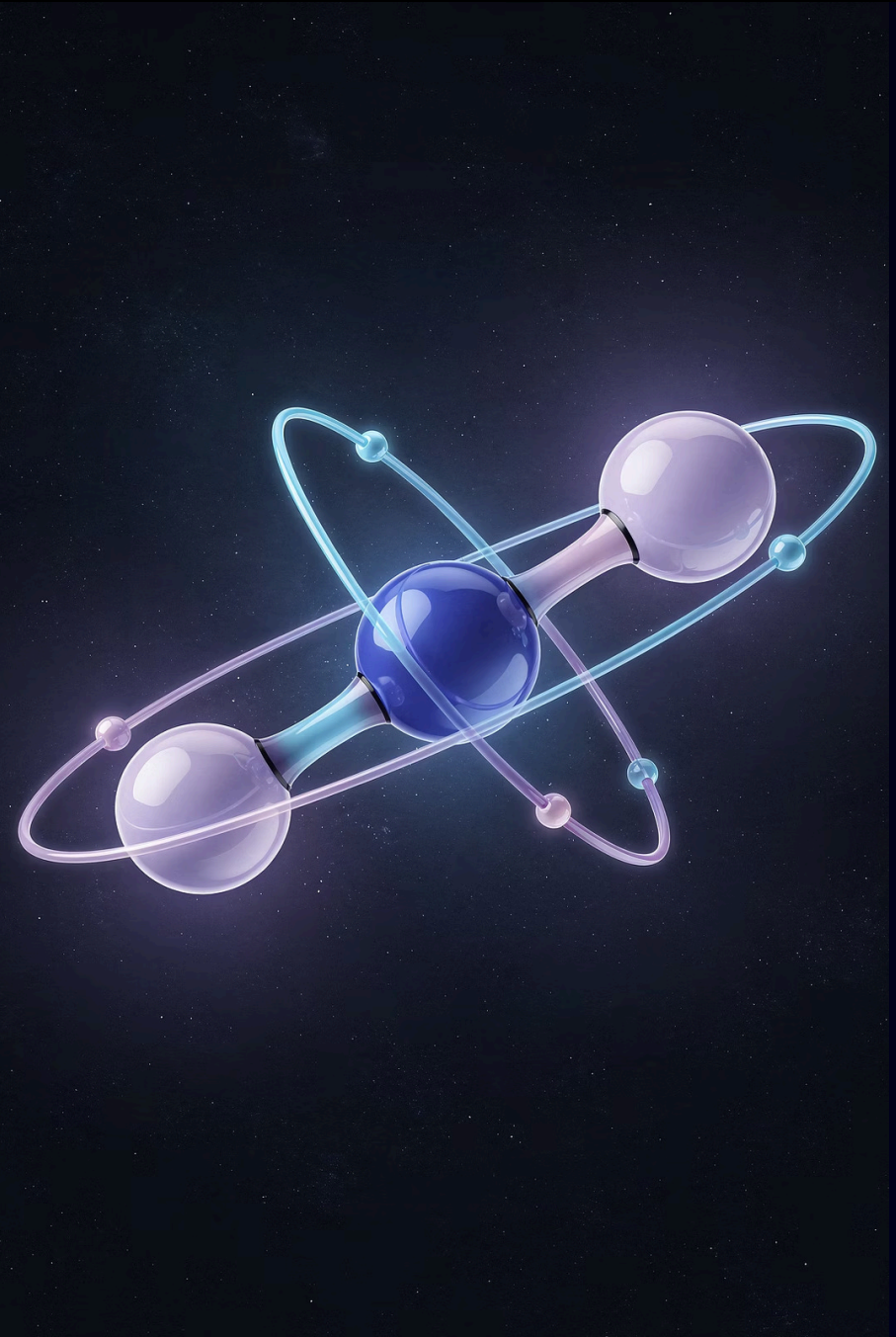
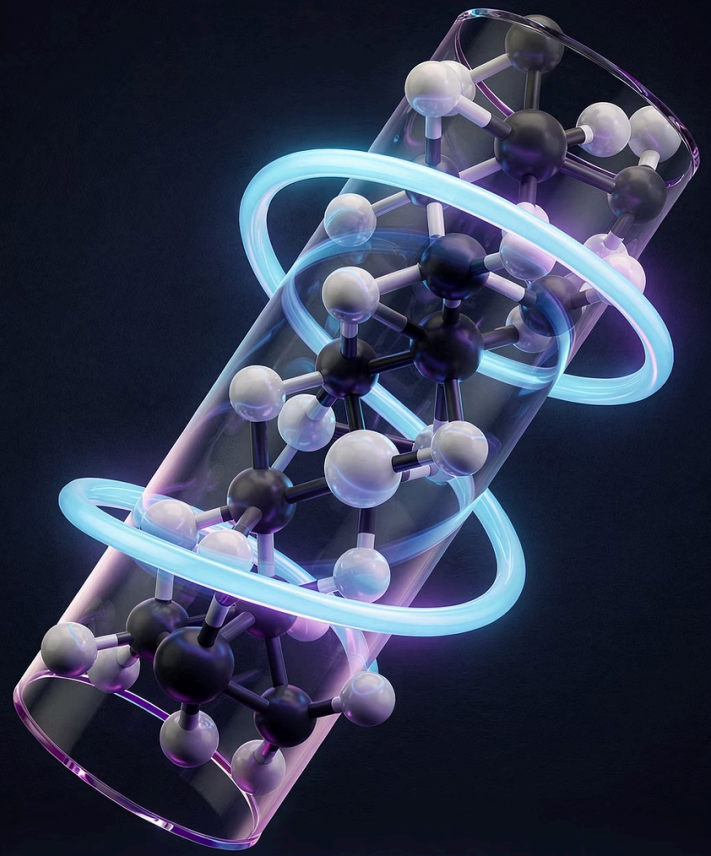


Alkinlere Katılma Tepkimeleri

Kimyasal Reaktivitenin Hassas Dengesi

Ders Sunumu · *Teradigma*



Alkin Nedir?

Yapılarında en az bir karbon-karbon üçlü bağı barındıran doymamış hidrokarbonlardır.

En Basit Üye

Asetilen — alkin ailesinin temel temsilcisi

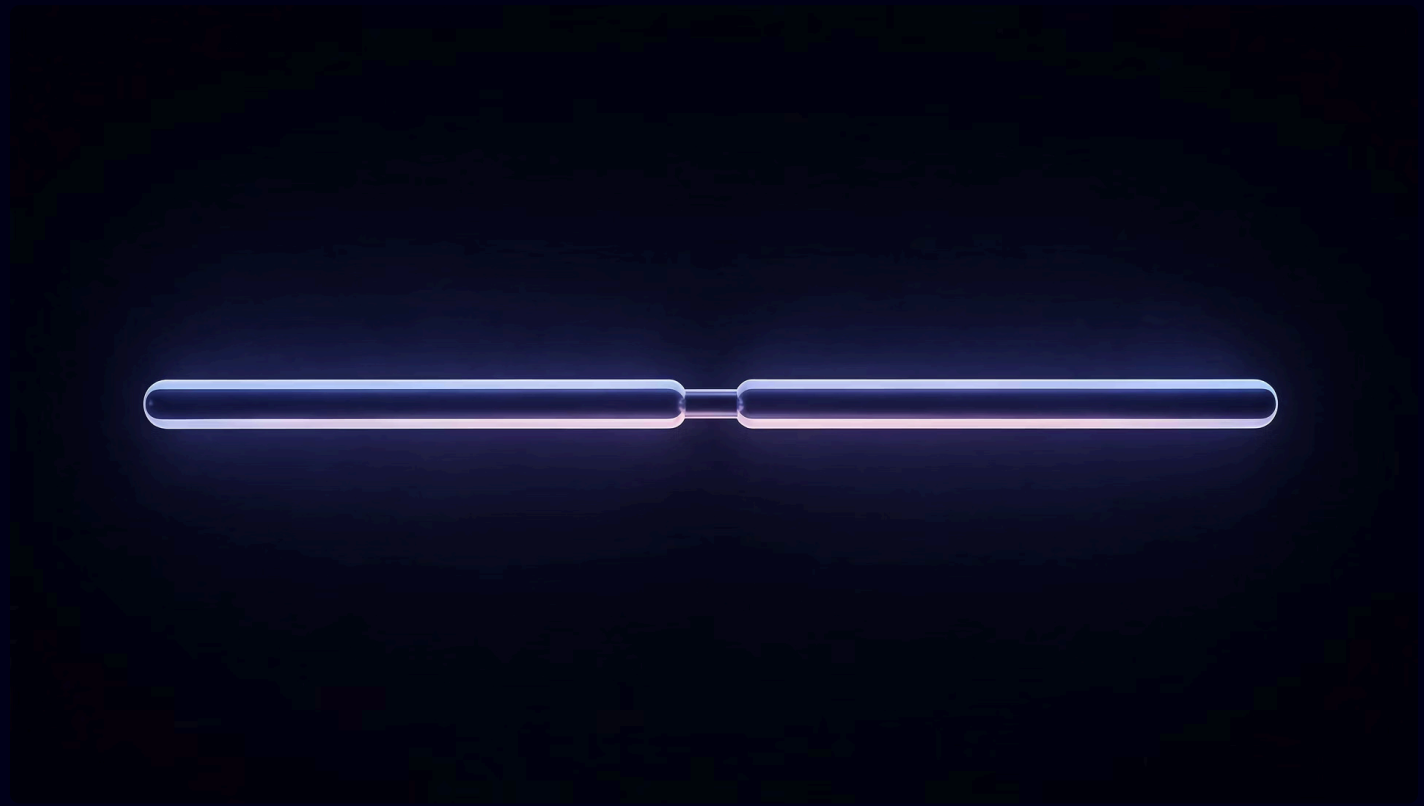
sp Hibritleşmesi

Karbon atomları sp hibritleşmesine tabi tutulmuştur

Orbital İnşası

Bir s ve bir p orbitali birleşerek iki özdeş sp hibrit orbitali inşa edilir

Doğrusal Geometri: Kaçınılmaz Bir Tasarım



Elektronların birbirini itme prensibi (VSEPR) gereği sp hibrit orbitalleri 180 derecelik açıyla konumlandırılır.

Doğrusal Geometri

Bu zorunluluk, alkin moleküllerine doğrusal (lineer) geometri kazandırır

p Orbitalleri

Hibritleşmeye katılmayan iki p orbitali (py ve pz), sigma bağ eksenine dik konumlanır

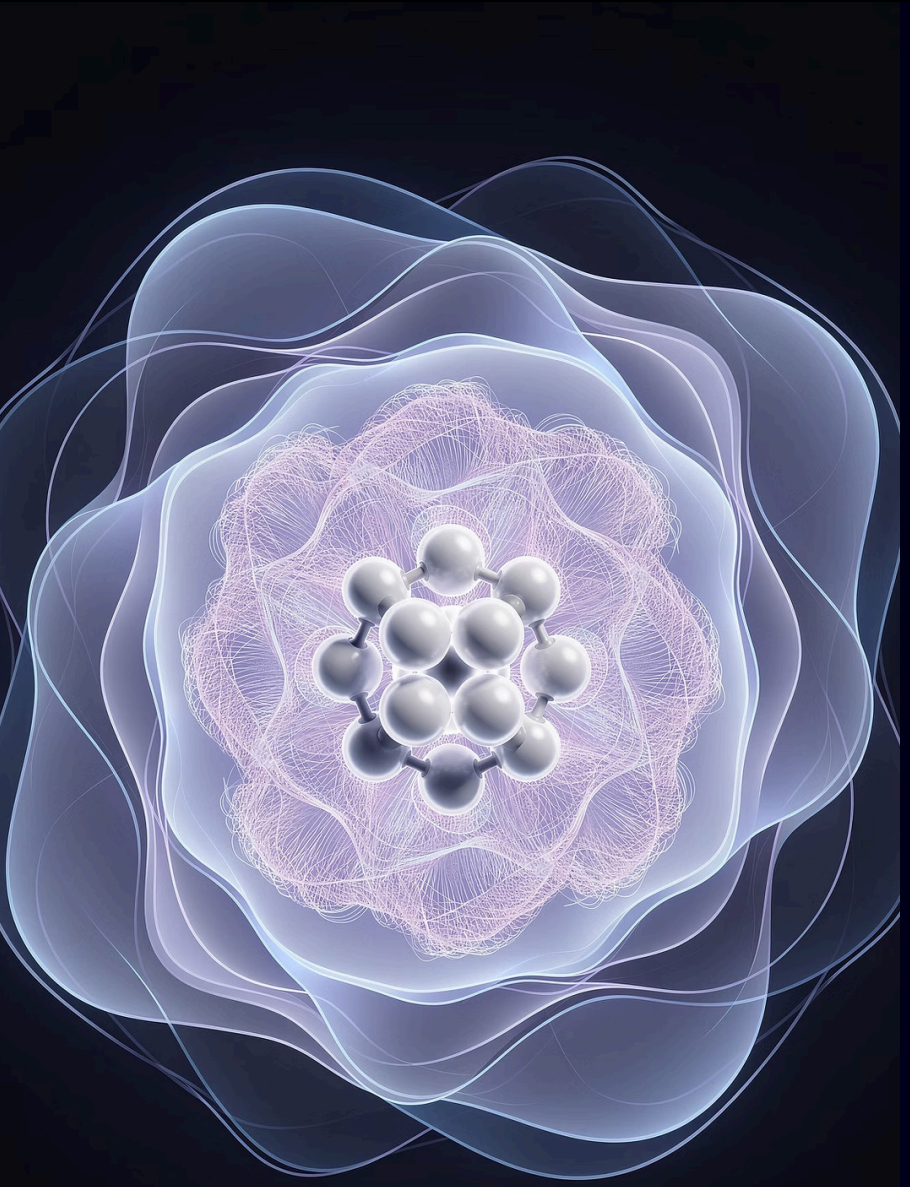
Pi Bağları

Bu orbitallerin örtüşmesiyle silindirik simetrili iki pi (π) bağı inşa edilir

Üçlü Bağın Karşılaştırmalı Özellikleri

154 pm	134 pm	120 pm
Tekli Bağ (sp^3)	**İkili Bağ (sp^2)**	**Üçlü Bağ (sp)**
Bağ enerjisi ~347 kJ/mol	Bağ enerjisi ~611 kJ/mol	Bağ enerjisi ~837 kJ/mol

Üçlü bağ en kısa ve en güçlü bağdır; ancak içindeki pi bağları sigma bağlarından daha zayıftır.



Reaktivite ve Kontrol

Pi bağlarının görece zayıflığı alkini yüksek bir potansiyel enerji deposuna dönüştürür; kararlı sigma bağına dönüşme eğilimi taşır.

Elektrofil Hedefi

Üçlü bağın etrafındaki yoğun elektron bulutu, elektrofiller için cazip bir hedeftir

Yüksek s Karakteri

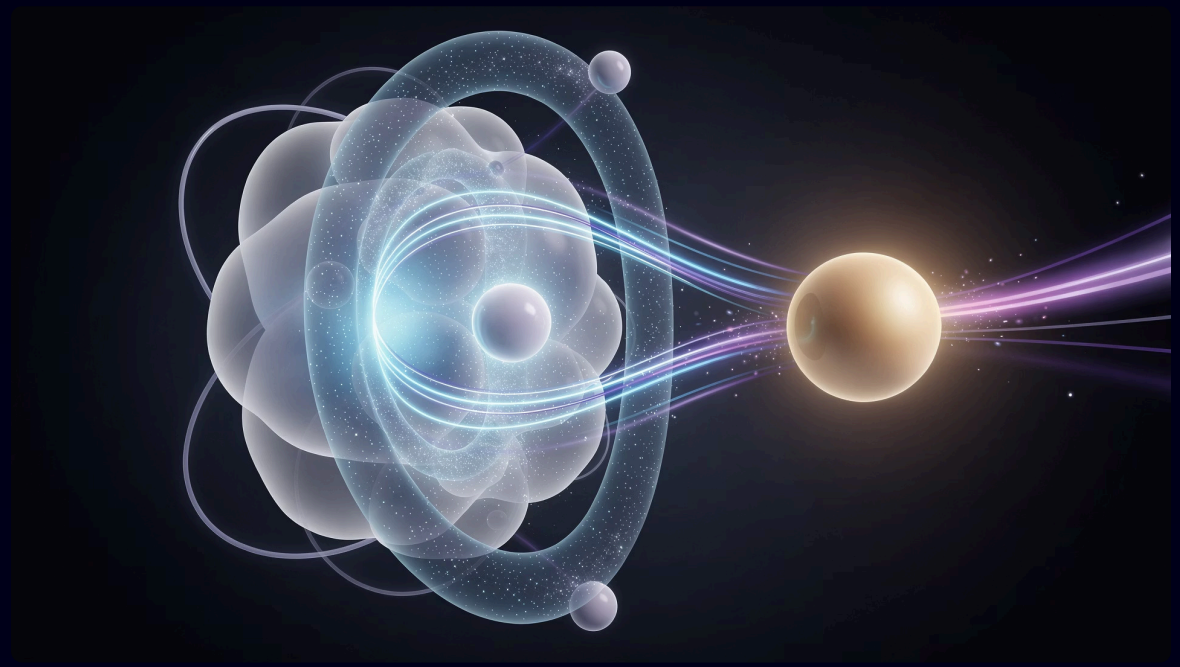
sp hibritleşmesinin yüksek s karakteri (%50) elektronları çekirdeğe daha sıkı tutturur

Kontrollü Reaktifler

Bu durum alkinleri alkenlere kıyasla daha kontrollü reaktifler olarak konumlandırır

> Tefekkür Noktası: Yüksek enerji yüklü olmalarına rağmen alkinlerin daha yavaş tepkime vermesi, her değişimin bir enerji bariyeriyle disipline edildiği hassas bir emniyet mekanizmasına işaret eder.

HX Katılması: Hidrohalojenasyon



HCl, HBr veya HI'nın alkinlere katılmasıyla **vinil halojenürler** üretilir.

01

Başlangıç

Reaksiyon, alkinin pi elektronlarının H^+ protonunu yakalamasıyla başlar

02

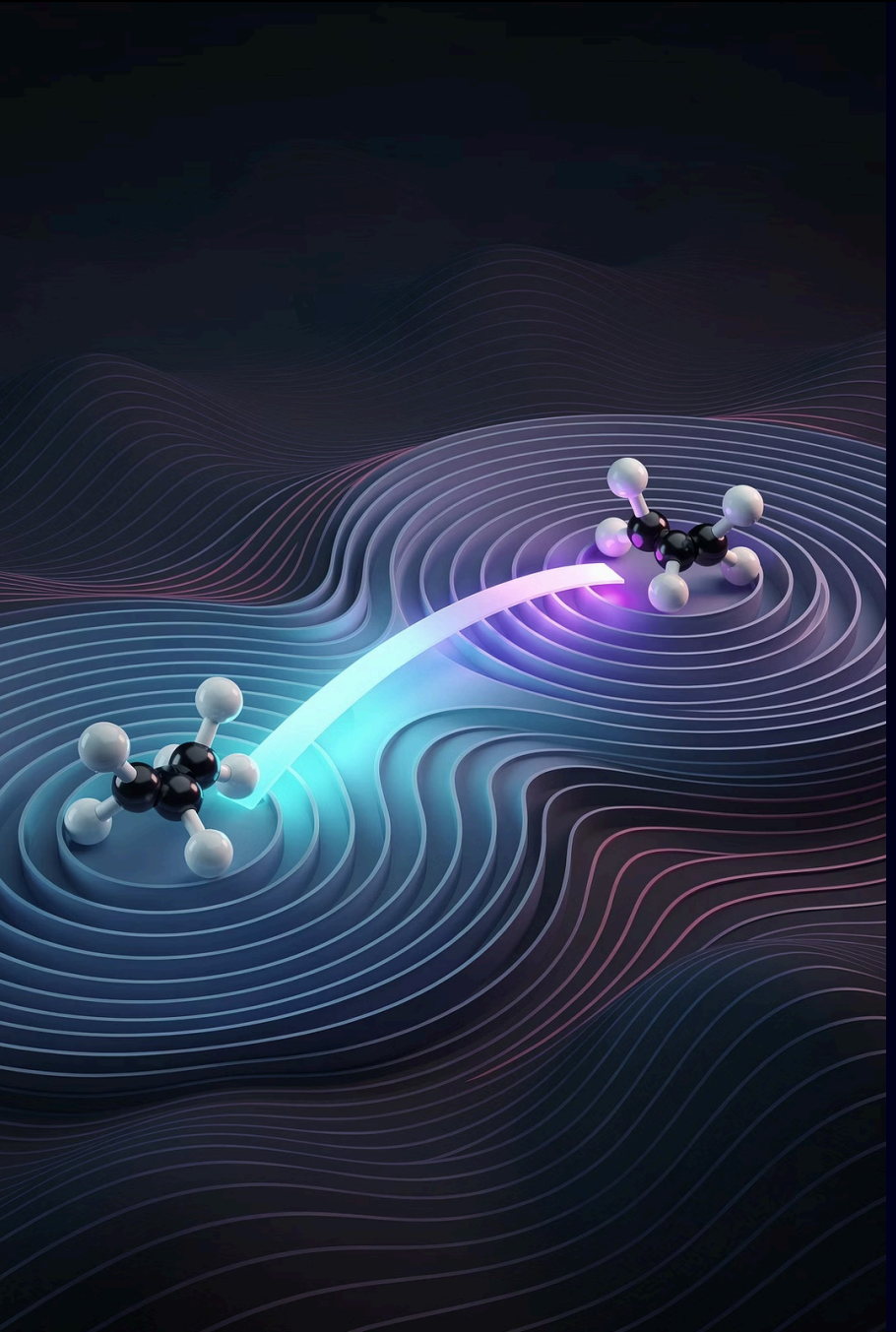
Seçicilik

Asimetrik alkinlerde hangi karbona bağlanılacağı belirleyicidir

03

Markovnikov Kuralı

Bu seçiciliği düzenleyen kural: Markovnikov Kuralı



Markovnikov Kuralı: Seçiciliğin Kökeni

Gelen hidrojen, halihazırda hidrojence zengin olan karbona bağlanacak şekilde programlanmıştır.

Karbokatyon Oluşumu

Diğer karbonda geçici bir karbokatyon (pozitif yük) oluşur

Elektron Desteği

İçteki karbon, komşu grupların elektron desteğiyle bu yükü daha rahat taşır

En Düşük Enerji

Sistem daima en düşük enerjili ve en kararlı ara ürünü oluşturacak yolu izler

Bu seçicilik, atomların bilinçli bir tercihi değil; maddenin doğasına nakşedilmiş evrensel bir prensibin yansımasıdır.

Vinil Katyonu: Yerleşik Bir Fren Mekanizması

Alkinler yüksek elektron yoğunluğuna sahip olmalarına karşın alkenlerden daha yavaş tepkime verirler.

Kararsız Ara Ürün

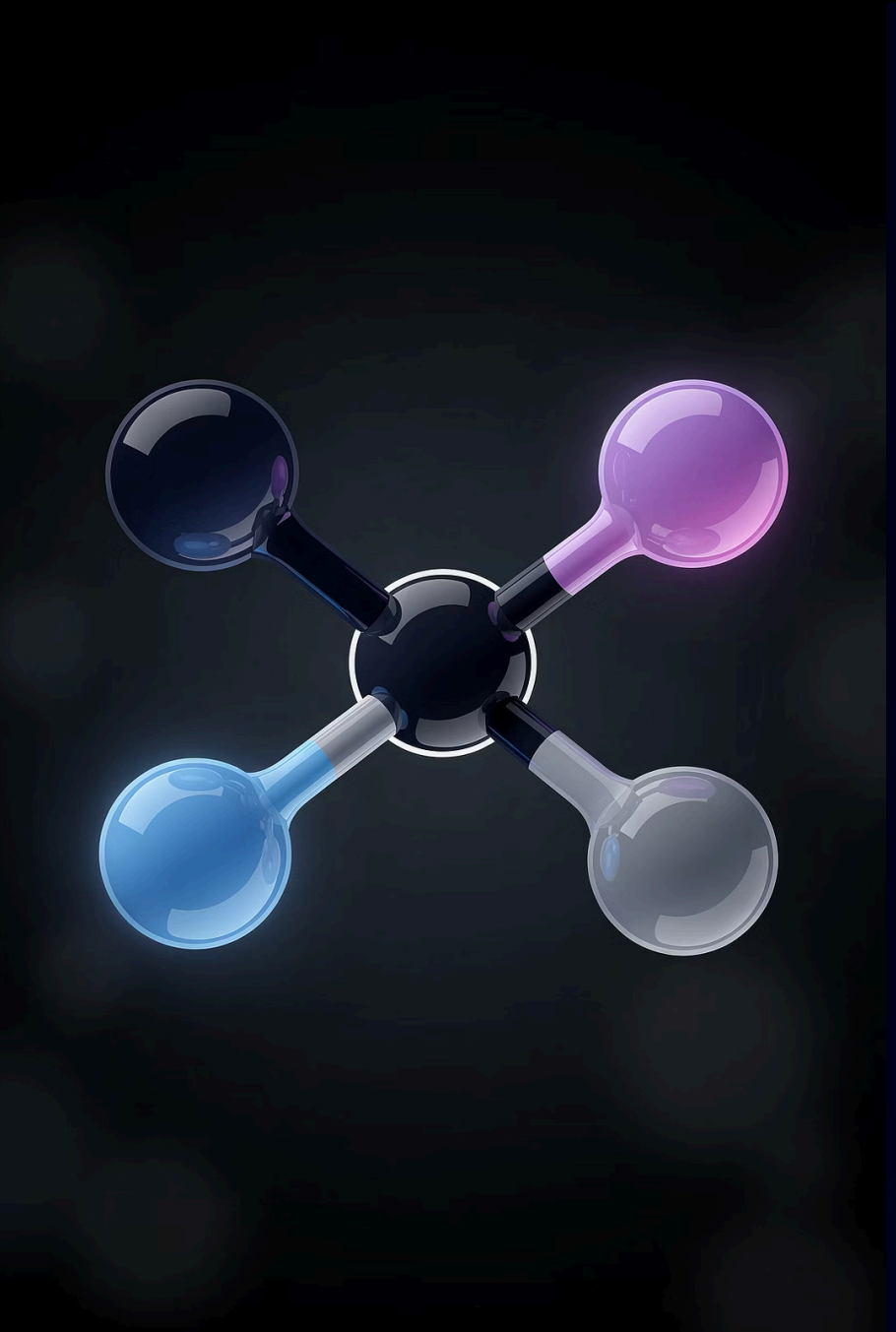
Reaksiyonun ara basamağında oluşan **vinil katyonu** oldukça kararsızdır

Yüksek Elektronegatiflik

sp hibritleşmesinin yüksek elektronegatifliği, pozitif yükü taşımayı zorlaştırır

Hız Bariyeri

Bu zorluk, reaksiyonun hızını sınırlayan bir bariyer oluşturur



Geminal Dihalojenür Oluşumu

Ortamda aşırı miktarda asit bulunduğunda tepkime ikinci kez gerçekleşir.

1

İkinci HX Katılması

İkinci HX katılmasıyla her iki halojen atomu da aynı karbona bağlanır

2

Geminal Dihalojenür

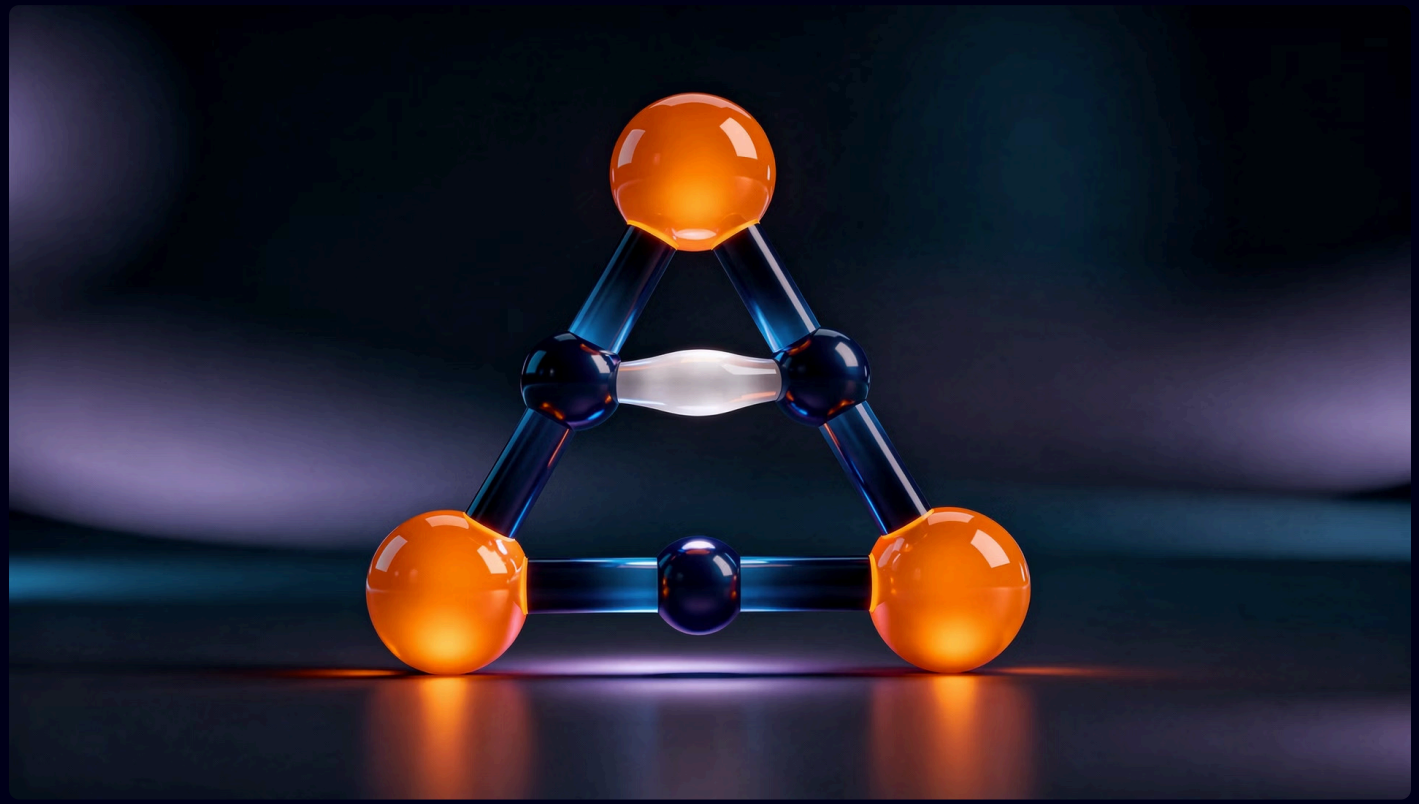
Oluşan ürün: geminal dihalojenür — her iki halojen aynı karbon üzerinde

3

Odaklanma Prensibi

Moleküler inşada "aynı noktaya odaklanma" prensibinin kimyasal karşılığıdır

Halojen (X_2) Katılması: Stereokimyasal Disiplin



Klor veya brom alkinlere yaklaştığında pi elektronları halojene saldırır; ancak oluşan ara ürün açık zincir değildir.

Halonyum İyonu

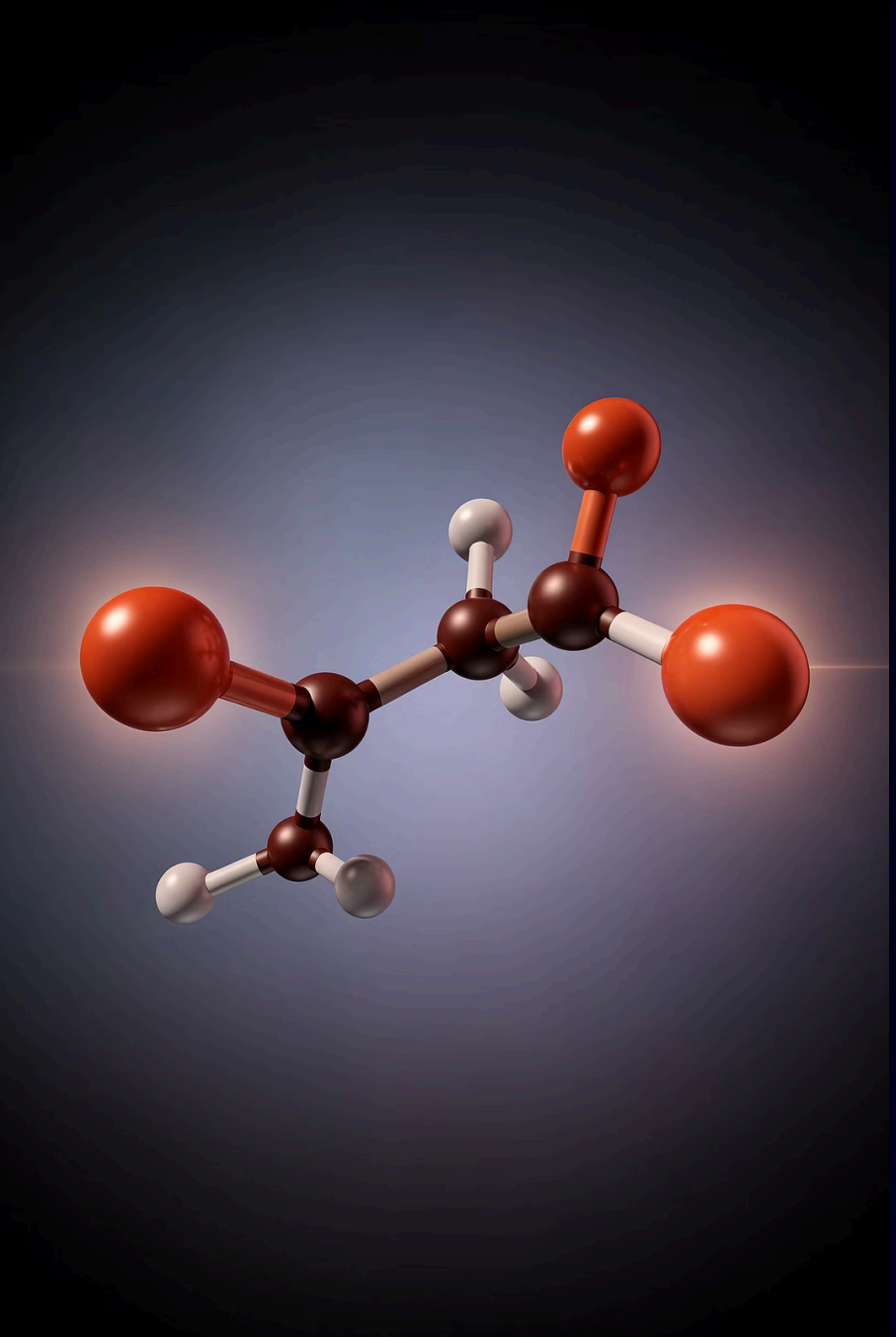
Halojen atomunun iki karbonla aynı anda etkileştiği üçgen yapılı bir **halonyum iyonu** oluşur

Kapalı Yüz

Bu köprülü yapı molekülün bir yüzünü kapatır

Arkadan Saldırı

Diğer halojen iyonu mecburen açık kalan yüzden, yani "arkadan" saldırır



Anti-Katılma: Zorunlu Bir Geometrik Rota

Arkadan saldırma zorunluluğu (anti-katılma), ürünün geometrisini kesin olarak belirler.

Trans Yerleşim

İki halojen atomu birbirine zıt konumlarda **(trans)** yerleşir

Zorunlu Rota

Atomlar, sterik engeller ve elektrostatik itmeler nedeniyle bu geometrik rotayı izlemekle yükümlüdür

Elektromanyetik İtaat

Bu "tercih" stratejik bir hamle değil, elektromanyetik kuvvetlerin zorunlu kıldığı bir itaattir

Laboratuvarda görsel bir tanıt: kırmızı-kahverengi bromlu su bir alkine damlatıldığında rengi aniden kaybolur.

Alkinlerin Hidrasyonu: Su Katılması

Su, tek başına alkini dönüştüremez; bu birleşme için güçlü bir asit ve genellikle cıva (Hg) gibi bir katalizörün arabuluculuğu gereklidir.

01

Katalizör Gereksinimi

Güçlü asit ve Hg gibi bir katalizörün arabuluculuğu gereklidir

02

Enol Oluşumu

Su katılmasıyla ilk oluşan yapı: **Enol** (bir ucu alkol, bir ucu çift bağ)

03

Totomerleşme

Enol kararsızdır; sistemi kararlı hale getiren mekanizma: **Totomerleşme**

Keto-Enol Totomerleşmesi: Kararlılığa Programlanmış Geçiş

Totomerleşmede hidrojen atomu oksijenden ayrılarak komşu karbona göç eder.

1

Bağ Dönüşümü

Eş zamanlı olarak C=C bağı kırılır, yerine daha güçlü **C=O bağı** kurulur

2

Kararlı Ürünler

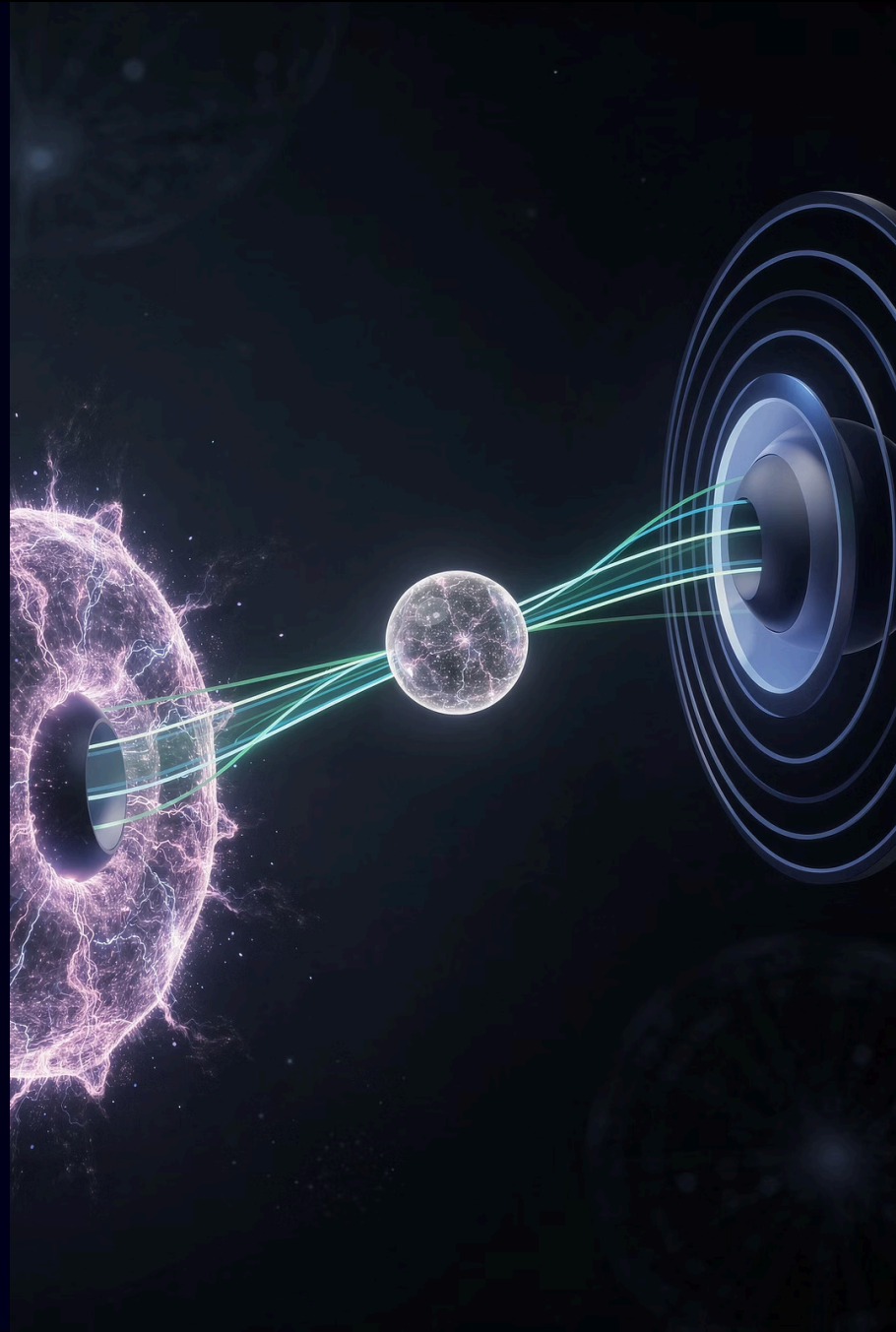
Sonuçta kararlı **keton** veya **aldehit** yapıları oluşur

3

Termodinamik Doğrulama

Termodinamik veriler C=O bağının C=C bağından daha güçlü olduğunu doğrular

Atomlar, yüksek enerjili enol formunda kalmak yerine daha düşük enerjili keto formuna geçecek şekilde tasarlanmıştır.



DNA Güvenliği ve Hassas Enerji Bariyeri

Keto-enol totomerleşmesi, yaşamın kodunu taşıyan DNA'nın güvenliğini doğrudan etkiler.

Keto Formu

DNA bazları (Guanin, Timin) **keto** formunda bulunacak şekilde tasarlanmıştır

Mutasyon Riski

Timin enol formuna geçerse Adenin yerine Guanin ile eşleşebilir → **mutasyon**

Optimum Denge

Keto ve enol formları arasındaki enerji farkı, optimum noktada sabitlenmiştir

Neden Optimum Noktada?

Enerji farkının optimum düzeyde tutulması, iki karşıt felaket senaryosunu önler.

Fark Çok Az Olsaydı

Bazlar sürekli şekil değiştirirdi, DNA'daki bilgi bozulurdu

Fark Çok Fazla Olsaydı

Tautomerik geçişler gerçekleşmez, canlı sistemlerdeki hassas denge engellenirdi

Optimum Tasarım

Bu enerji bariyeri, yaşamın devamlılığı için en baştan tanzim edilmiştir

Zehirden Faydalı Ürüne: PVC

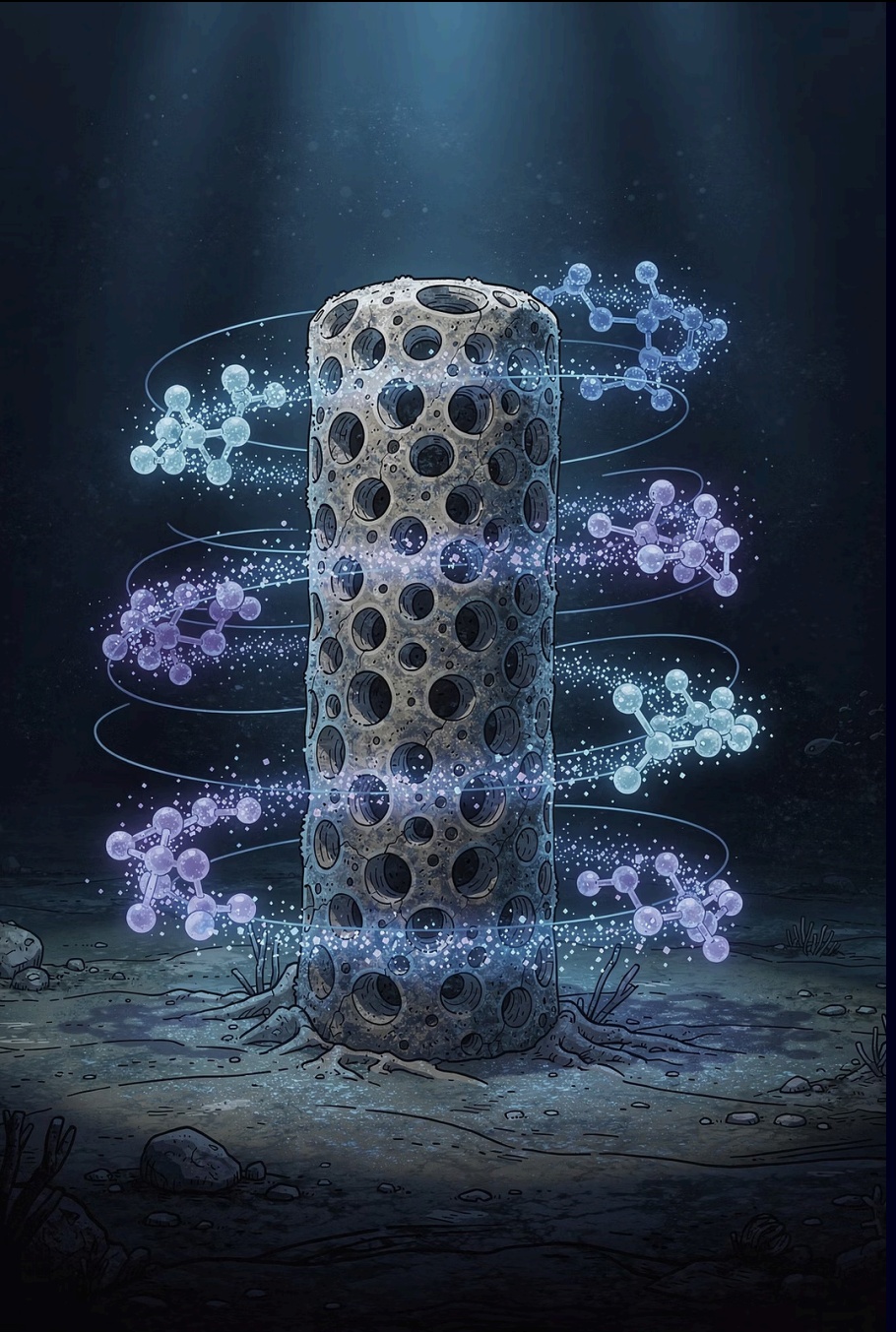
Asetilen (yanıcı, patlayıcı) ve hidrojen klorür (yakıcı, zehirli) doğru koşullar altında birleştirildiğinde **PVC** (polivinil klorür) plastiğine dönüşür.

Geniş Kullanım Alanı

Su borularından tıbbi malzemelere kadar her alanda kullanılır

İnert ve Güvenli

Tehlikeli ham maddelerden güvenli ürünlerin çıkarılması, "oluş" süreçlerinin ardındaki hikmeti gösterir



Deniz Canlılarındaki Halojenasyon Sistemi

Bazı süngerler ve algler, çevrelerindeki yakıcı klor ve brom iyonlarını kullanarak savunma molekülleri sentezler.

Enzimatik Halojenasyon

Laboratuvarlarda bile zor gerçekleştirilen halojenasyon tepkimesi, özel **enzimler** aracılığıyla canlı vücudunda işletilir

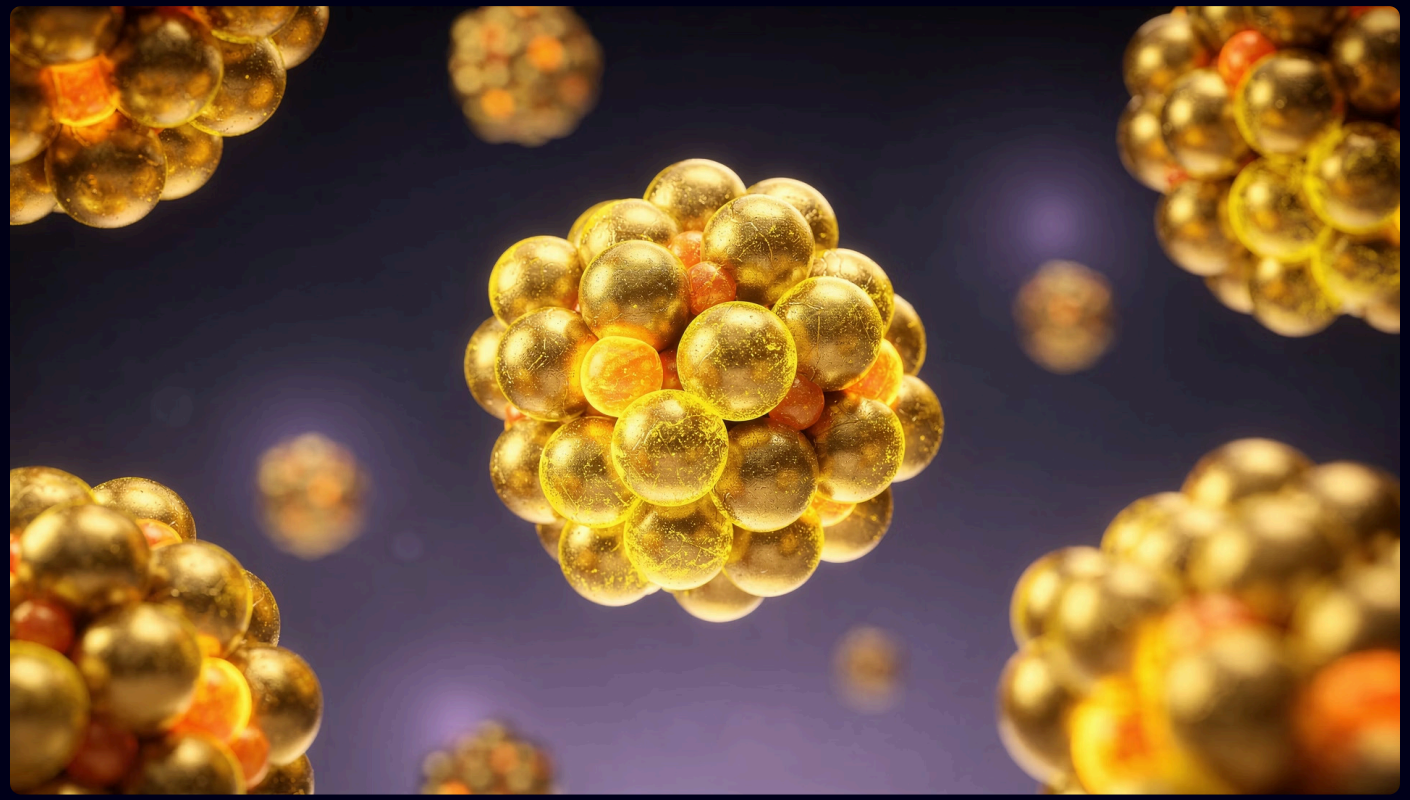
Asetilen Hidrataz

Bazı bakterilerde bulunan **Asetilen Hidrataz** enzimi, nadir tungsten metalini kullanarak asetileni zararsız hale getirir

Ekolojik Denge

En basit bakterinin bile en nadir elementleri kullanarak zehirli gazları dönüştürmesi, ekolojik dengenin detaylı bir planla korunduğuna işaret eder

Altın Katalizörü: Doğadan İlham



Yıllarca toksik cıva katalizörleri kullanılmıştır; cıvanın çevreye verdiği zarar fark edildikçe daha temiz yollar aranmıştır.

Altın (Au) Katalizörü

Altın (Au) katalizörü, nano boyutta işlendiğinde cıvadan çok daha etkin ve çevreci bir arabulucu olabilmektedir

Sorumluluk

Bu arayış, insanlığın doğaya yüklenmiş kanunları keşfettikçe onları daha temiz kullanma sorumluluğunu hatırlatır

Dersin Özeti: Hassas Ayarlı Bir Laboratuvar

Alkinlerin kimyası, birbirini tamamlayan hassas mekanizmalardan oluşan bütünleşik bir sistemdir.

sp Hibritleşmesi

Doğrusal geometri ve kontrollü reaktivite

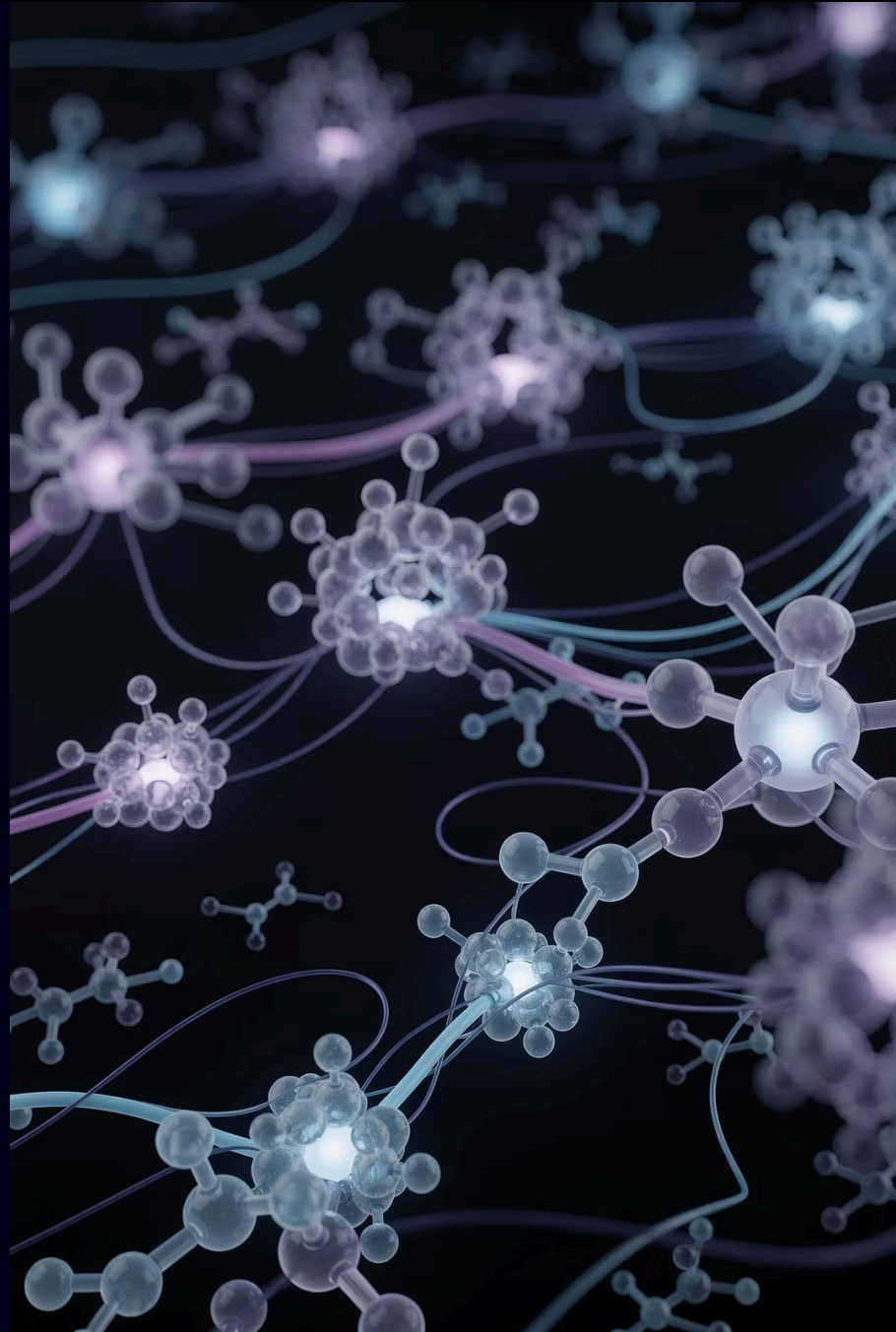
Markovnikov ve Vinil Katyonu

Seçici ve yavaşlatılmış katılma

Anti-Katılma

Geometrisi önceden belirlenmiş ürünler (halonyum iyonu)

Keto-Enol Totomerleşmesi

DNA güvenliğini koruyan optimum enerji bariyeri

> Atomlar kendi başlarına bu düzeni kurmaz; bu nizam, maddenin doğasına nakşedilmiş evrensel prensiplerin bir yansımasıdır.